

07.10.2004

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



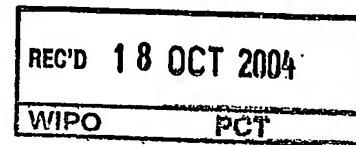
BEST AVAILABLE COPY

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
Invenzione Industriale N. SA2003 A 000013 del 21.07.2003



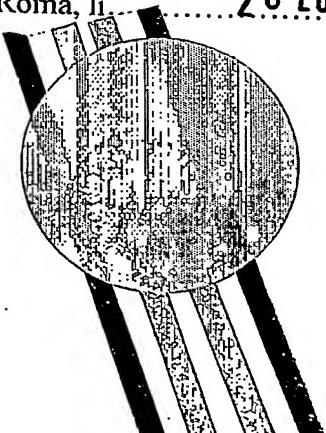
Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accleso processo verbale di deposito.

Roma, li..... 26 LUG. 2004.....

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotto

Giampietro Carlotto



A. RICHIESTENTE (D)

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SALERNO

三八

1 EN

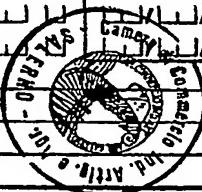
E. INVENTORI DESIGNATI

F. PRIORITA

FIRMA DEL (I) RICHIESTENTE (I)



~~RETTORE~~



SPAZIO RISERVATO ALL'UFFICIO CENTRALE BREVETTI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA

SA 2003 A 1000013

Reg. A

NUMERO BREVETTO

DATA DI DEPOSITO

21/07/2003

DATA DI RILASCIO

11/11/2003

PROSPETTO A**A. RICHIENDENTE (I)**Denominazione UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SALERNO
Residenza FISCIANO - SALERNOIL RETTOREM. Mazzoni**D. TITOLO**MANUFATTI MICROPOROSI E NANOPOROSI A BASE DI POLISTIRENE SINDIOTATTICO E PROCESSI PER IL LORO OTTENIMENTO.**L. RIASSUNTO**

La presente invenzione riguarda manufatti a base di polistirene sindiotattico nella forma cristallina nanoporosa δ, che sono caratterizzati da una densità apparente compresa tra 0.8 e 0.01 g/cm³ e che presentano una morfologia prevalentemente fibrillare con fibrille di diametro inferiore a 1 μm. Tali manufatti rispetto alle polveri presentano una superiore maneggevolezza e comparabili velocità di assorbimento di composti organici volatili. La presente invenzione riguarda inoltre dei processi, per l'ottenimento di tali manufatti, che prevedono procedimenti di estrazione con anidride carbonica applicati a geli contenenti polimeri a base di polistirene sindiotattico, e solventi che siano ospiti idonei per strutture clistrate di tale polimero.

M. DISEGNO



DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di brevetto per invenzione industriale dal titolo:

5
**MANUFATTI MICROPOROSI E NANOPOROSI A BASE DI
POLISTIRENE SINDIOTATTICO E PROCESSI PER IL
LORO OTTENIMENTO**

A nome di UNIVERSITÀ DI SALERNO

Inventori: GUERRA, Gaetano

REVERCHON, Ernesto

10 DANIEL, Christophe

VENDITTO, Vincenzo

MENSITIERI, Giuseppe

15 L'invenzione presentata riguarda la realizzazione di manufatti a base di polistirene sindiotattico, caratterizzati da porosità di dimensioni micrometriche e dalle cavità di dimensioni nanometriche tipiche della forma cristallina δ , che sono in grado di assorbire ad elevata velocità composti organici volatili da fasi liquide o gassose, anche in condizioni di basse concentrazioni degli stessi.

20 25 L'invenzione si colloca nei campi tecnico-scientifici della chimica industriale e dell'ingegneria, più in particolare nel settore dell'analisi e separazione molecolare ed ha tra le possibili applicazioni industriali il controllo dell'inquinamento ambientale.

E' noto che il polistirene sindiotattico (s-PS) è un materiale polimerico termoplastico semicristallino che presenta un polimorfismo estremamente complesso. In particolare, da processi di lavorazione da fuso si ottengono due forme cristalline (α e β) che sono caratterizzate da conformazioni di

2.





- catena zig-zag planari, mentre altre due forme cristalline (γ e δ) che si ottengono da processi di lavorazione da soluzione, sono caratterizzate da catene con conformazioni ad elica di tipo $s(2/1)2$. E', inoltre, ben noto che la forma δ è una forma cristallina nanoporosa, che si ottiene per rimozione delle molecole ospiti di bassa massa molecolare da forme cristalline clatrati. Tale forma δ è caratterizzata da spettri di diffrazione dei raggi X presentanti riflessioni di maggiore intensità a 2θ ($CuK\alpha$) circa uguali a 8.4° , 10.6° , 13.6° , 17.2° , 20.8° , 23.6° e con il rapporto tra le intensità dei due picchi $I(8.4^\circ)/I(10.6^\circ)$ superiore a 5. Campioni che includono fasi δ sono in grado di assorbire, da miscele liquide o gassose, nella sua fase cristallina (cioè di formare clatrati con) composti organici volatili, anche in condizioni di basse concentrazioni degli stessi.
- Manufatti in forma δ si ottengono preferibilmente per lavaggio con opportuni solventi, o in flusso di gas, di manufatti in forma δ clatrati e solventi utilizzabili per il lavaggio sono, ad esempio, l'acetone ed il metil-etyl-chetone.
- Nel brevetto SA98A000008 viene descritto un processo per l'ottenimento e la rigenerazione di materiali polimerici semicristallini nanoporosi a base di polistirene sindiotattico, che comprende un'estrazione con anidride carbonica, liquida o in condizioni supercritiche.
- E', inoltre, ben noto che le cinetiche di diffusione (assorbimento e desorbimento) dei composti organici volatili sono fortemente dipendenti dalla morfologia dei manufatti semicristallini.
- In particolare, polveri fini presentano cinetiche di diffusione veloci, ma presentano l'inconveniente di una scarsa maneggevolezza. D'altra parte, morfologie a bassa superficie



21

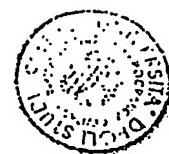


specifica (film, lastre) sono molto più maneggevoli per processi di separazione molecolare, tuttavia presentano cinetiche di diffusione molto più lente. Si ricorda ad esempio, che come descritto nella domanda di brevetto italiana SA00A23, tali film polimerici possono essere utilizzati quali elementi sensibili per la rilevazione di sostanze chimiche (ad es. di sensori risonanti) in quanto hanno il vantaggio di essere rigidi e nel contempo di presentare sensibilità e selettività superiori a quelle degli altri film sensibili polimerici finora utilizzati. Tuttavia tali film presentano il problema di velocità di diffusione più lente, e quindi più lenti tempi di risposta del sensore, rispetto a film basati sull'assorbimento nella fase amorfa.

La presente invenzione riguarda manufatti microporosi e nanoporosi a base di polistirene sindiotattico caratterizzati da una morfologia fibrillare ed un processo per il loro ottenimento. I manufatti oggetto della presente invenzione sono microporosi in quanto hanno una densità apparente compresa tra 0.8 e 0.01 g/cm³, preferibilmente tra 0.3 e 0.03 g/cm³ e ad analisi mediante microscopio elettronico a scansione mostrano una prevalente morfologia fibrillare con fibrille di diametro inferiore a 1µm, preferibilmente inferiore a 0.3µm. Tali manufatti sono peraltro semicristallini ed includono una percentuale di fase cristallina δ compresa tra il 70% e il 5% e preferibilmente superiore al 10% e pertanto sono anche nanoporosi. Il principale vantaggio dei nuovi manufatti è che presentano cinetiche di diffusione di composti organici volatili comparabili a quelle di polveri fini e nel contempo una buona maneggevolezza.

I manufatti microporosi e nanoporosi vengono ottenuti nella presente invenzione mediante processi che comprendono





un'estrazione con anidride carbonica, liquida o in condizioni supercritiche. I processi vengono applicati a geli a base di un solvente che sia un ospite ("guest") idoneo di una forma cristallina clatrata del polistirene sindiotattico e che contengono un polimero a base di polistirene sindiotattico in concentrazione compresa tra il 50% e lo 0.1% in peso, e preferibilmente tra il 30% e lo 0.5% in peso.

Tali geli sono preferibilmente ottenuti durante il processo di polimerizzazione del polimero a base di polistirene sindiotattico, facendo avvenire la catalisi di polimerizzazione in idonee condizioni di processo. I geli possono essere anche ottenuti con una delle tecniche tradizionali di produzione di geli che comportano la dissoluzione del polimero in un idoneo solvente, seguita da bruschi raffreddamenti.

15

DESCRIZIONE DETTAGLIATA

La presente invenzione riguarda manufatti microporosi e nanoporosi a base di polistirene sindiotattico caratterizzati da una morfologia fibrillare ed un processo per il loro ottenimento. Per polistirene sindiotattico (sPS) si intende il polimero in cui la struttura sindiotattica sia presente per almeno lunghi tratti di catena, in modo tale da consentire cristallizzazione nella forma nanoporosa. Tale polimero si ottiene, ad esempio secondo il metodo descritto nella domanda di brevetto Europeo N° 0271875- Himont Italia. Sono inoltre compresi nella definizione copolimeri dello stirene, dotati di microstruttura prevalentemente sindiotattica e cristallizzabili nella forma cristallina nanoporosa, con olefine $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$, in cui R è un alchil-arile o un arile sostituito contenenti 6-20 atomi di





carbonio, o con altri monomeri etilenicamente insaturi copolimerizzabili.

I manufatti oggetto della presente invenzione sono microporosi, in quanto sono caratterizzati da una densità apparente compresa tra 0.8 e 0.01 g/cm³, preferibilmente tra 0.3 e 0.03 g/cm³. Tali manufatti presentano una morfologia prevalentemente fibrillare con fibrille di diametro inferiore a 1µm, e preferibilmente inferiore a 0.3µm, così come evidenziabile da analisi mediante microscopio elettronico a scansione. Tipiche microfotografie, di manufatti microporosi che includono la forma cristallina nanoporosa, che mostrano una morfologia prevalentemente fibrillare con fibrille di diametro generalmente inferiore a circa 0.2µm, sono riportate ad esempio nelle Figure 1 e 7.

Tali manufatti sono, inoltre, semicristallini ed includono una percentuale di fase cristallina nanoporosa δ superiore al 5% e preferibilmente superiore al 10%.

La forma cristallina nanoporosa dell'sPS, secondo quanto descritto nella domanda di brevetto italiano N. RM94A000030, è caratterizzata da uno spettro di diffrazione dei raggi X presentante riflessioni di maggiore intensità a 2θ (CuKα) circa uguali a 8.4°, 10.6°, 13.3°, 16.8°, 20.7°, 23.5° e con il rapporto tra le intensità dei due picchi I(8.4°)/I(10.6°) superiore a 5.

Per campioni che non presentino orientazione molecolare, il grado di cristallinità può essere facilmente valutato dai profili di diffrazione dei raggi X, mediante il classico metodo di Hermans e Weidinger. Secondo tale metodo il grado di cristallinità è dato dal rapporto tra le aree dei picchi dovuti alla diffrazione della fase cristallina e l'area della diffrazione totale.





Il principale vantaggio dei nuovi manufatti è che presentano cinetiche di diffusione di composti organici volatili comparabili a quelle di polveri fini e nel contempo una buona maneggevolezza.

5 Composti organici volatili che possono essere assorbiti sono tutti quelli che a seguito di assorbimento nella forma cristallina nanoporosa δ possono dar luogo a formazione di forme cristalline clatrare di cui diventano ospiti (guest), quali ad esempio, composti alogenati (cloroformio, cloruro di metilene, 10 tetrachloruro di carbonio, dicloroetano, tricloroetilene, tetrachloroetilene, dibromoetano, ioduro di metile, ecc.) composti aromatici (benzene, toluene, stirene, ecc.) composti ciclici (cicloesano, tetraidrofuranico, ecc.). In particolare, è interessante notare che il ritrovato è sensibile ai composti 15 organici volatili più frequentemente presenti negli scarichi industriali, quali benzene, toluene, cloroformio, cloruro di metilene, tetrachloroetilene, tricloroetilene, clorobenzeni, stirene e xileni. Le miscele liquide e gassose da cui tali composti possono essere assorbiti possono essere a base di acqua e di aria.

20 Questi processi vengono applicati a geli contenenti polimeri a base di s-PS. Tali geli sono a base di un solvente o di una miscela di solventi di cui almeno uno sia un guest idoneo di una forma cristallina clatrata del polistirene sindiotattico e contengono un polimero a base di polistirene sindiotattico, in concentrazione compresa tra il 50% e lo 0.1% in peso, e preferibilmente tra il 30% e lo 0.5% in peso.

25 I suddetti geli possono essere sia di tipo fisico che chimico, cioè essere caratterizzati dall'assenza o dalla presenza di reticolazioni chimiche tra le catene macromolecolari.





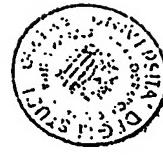
I geli sono preferibilmente ottenuti direttamente durante il processo di polimerizzazione del polimero a base di polistirene sindiotattico. Infatti, geli fisici si possono facilmente ottenere facendo avvenire la catalisi di polimerizzazione in monomero liquido, e consentendo al processo di polimerizzazione di procedere fino ad elevate conversioni. Geli fisici si possono anche ottenere nel corso di polimerizzazioni in soluzione di solventi che oltre a solubilizzare lo stirene sono idonei quali guest della forma δ del polistirene sindiotattico.

Geli chimici, cioè geli contenenti polimeri reticolati a base di polistirene sindiotattico, si possono facilmente ottenere direttamente in polimerizzazione utilizzando comonomeri vinilici almeno bifunzionali, quali ad esempio il *p*-divinilbenzene, *o*-divinil-benzene etc. (in un rapporto rispetto allo stirene generalmente compreso tra il 50% e lo 0.1% in moli, e preferibilmente tra il 20% e lo 0.5% in moli)

I geli possono essere anche ottenuti con una delle tecniche tradizionali di produzione di geli fisici che comportano la dissoluzione del polimero in un idoneo solvente, seguita da bruschi raffreddamenti.

Una volta formato il gel, resta il problema di svuotarlo del solvente senza collassarne la struttura. Infatti, se si procede alla semplice evaporazione del solvente, la tensione superficiale da questo esercitata sulla struttura interna del gelo ne produce il collasso. Pertanto, i procedimenti classici di svuotamento prevedono il raggiungimento delle condizioni supercritiche per il solvente o la sua sostituzione con un secondo solvente più volatile che a sua volta deve essere portato in condizioni supercritiche. Solo questa procedura assicura l'annullamento della tensione superficiale e può preservare la struttura





tridimensionale del gelo. Naturalmente, se le temperature di processo per ottenere le condizioni descritte sono troppo alte, si può avere la degradazione termica del manufatto.

Nella presente invenzione, lo spostamento del solvente liquido viene ottenuto, in maniera innovativa, direttamente per solubilizzazione dello stesso in anidride carbonica supercritica che imprevedibilmente lo estrae dalla struttura solida.

Tali manufatti vengono dunque ottenuti mediante processi che comprendano un'estrazione con anidride carbonica, liquida o in condizioni supercritiche, operando a pressioni comprese tra 50 e 250 bar e temperature comprese tra 20 e 70 °C, preferibilmente tra 25 e 60 °C. Il procedimento consiste nel caricamento del gelo in un recipiente in grado di operare sotto pressione e poi la pressurizzazione con anidride carbonica supercritica o liquida fino alla pressione di prova, mentre la temperatura di prova viene controllata immettendo il recipiente in un forno termostatato. La prova viene svolta per 60 minuti in batch (cioè senza flusso di anidride carbonica), da 70 a 150 minuti in flusso per allontanare la soluzione solvente-fluido supercritico e da 60 a 120 minuti in depressurizzazione lenta della camera.



A scopo illustrativo e non limitativo, sono descritti di seguito alcuni esempi di manufatti scopo dell'invenzione.

25

Esempio 1:

30

Si utilizza polistirene sindiotattico prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101. Il granulo viene dissolto con cloroformio alla temperatura di 110°C in una provetta di vetro a tenuta ermetica e si ottiene una soluzione con il 10% in





peso di polimero. La soluzione viene raffreddata bruscamente a temperatura ambiente all'interno della provetta e viene ottenuto un gelo fisico di forma cilindrica di diametro di 5 mm ed altezza di 25 mm.

5 Il gelo viene sottoposto a trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche ($T = 45^\circ\text{C}$, $P = 200$ bar, tempo complessivo di prova 300 minuti). Si ottiene un manufatto che presenta forma e dimensione simili a quelle del gelo di partenza, ma con un contenuto di molecole di solvente inferiore all'1% in peso. Il manufatto ottenuto presenta una densità apparente di 0.18 g/cm^3 e presenta una morfologia prevalentemente fibrillare, con fibrille di diametro generalmente compreso tra 50 e 100 nm, così come mostrato nella immagine da microscopio elettronico a scansione riportata in Figura 1.

10 I manufatti così come ottenuti dal processo di estrazione includono, inoltre, la fase cristallina nanoporosa, così come mostrato da figure di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) (Figura 2). Il profilo di diffrazione ottenuto, mostra riflessioni di maggiore intensità a 2θ ($\text{CuK}\alpha$) circa uguali a 8.4° , 10.6° , 13.3° , 16.8° , 20.7° , 23.5° e con il rapporto tra le intensità dei due picchi $I(8.4^\circ)/I(10.6^\circ)$ superiore a 15. Il grado di cristallinità, valutato dal rapporto tra le aree dei picchi cristallini e l'area della diffrazione totale, è pari al 40%.

15 20 25 Il manufatto presenta elevate cinetiche di assorbimento di composti organici volatili. Ad esempio, le cinetiche di assorbimento di cloroformio alla pressione di 5 torr, a $T = 56^\circ\text{C}$, per tale manufatto e per un film semicristallino che presenta una forma cristallina nanoporosa δ sono confrontate in Figura 3.





La cinetica di assorbimento di cloroformio alla pressione di 2 torr, a T= 35°C; per tale manufatto è inoltre mostrata in Figura 4.

5

Esempio comparativo 1

10

Si utilizza lo stesso polistirene sindiotattico dell'esempio 1. Il granulo viene disciolto con clorotetradecano alla temperatura di 220°C in una provetta di vetro a tenuta ermetica e viene preparata una soluzione con il 10% in peso di polimero. La soluzione viene raffreddata bruscamente a temperatura ambiente all'interno della provetta e viene ottenuto un gelo fisico di forma cilindrica di diametro di 5 mm ed altezza di 25 mm, così come nell'esempio 1.

15

Il gelo viene sottoposto a trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche (T= 48°C, P= 180 bar, tempo complessivo di prova 280 min). Si ottiene un manufatto che presenta la stessa forma e dimensioni simili a quelle del gelo di partenza, ma con un contenuto di molecole di solvente inferiore all' 1% in peso, ancora in stretta analogia con l'esempio 1.

20

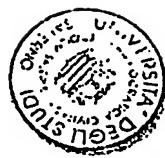
Il manufatto ottenuto presenta una densità apparente di 0.10 g/cm³ e presenta una morfologia prevalentemente lamellare, così come mostrato nella immagine da microscopio elettronico a scansione riportata in Figura 5.

25

I manufatti così come ottenuti dal processo di estrazione includono, la fase cristallina β, così come mostrato da figure di diffrazione dei raggi X (CuKα) (Figura 6). Il profilo di diffrazione ottenuto, mostra riflessioni di maggiore intensità a 2θ (CuKα) circa uguali a 6.10°, 10.40°, 12.25°, 13.55°, 18.50° and 20.20°. Il grado di cristallinità valutato dal rapporto tra le

30





5 aree dei picchi cristallini e l'area della diffrazione totale è pari al 48%.

Il manufatto ottenuto, sebbene presenti una densità apparente inferiore a quella del manufatto dell'esempio 1, presenta una capacità di assorbimento di composti organici volatili molto più bassa. Ad esempio, le cinetiche di assorbimento di cloroformio alla pressione di 5 torr, a T= 56°C, per tale manufatto sono confrontate in Figura 3 con quelle del manufatto dell'esempio 1.

10

Esempio 2:

Si utilizza polistirene sindiotattico prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101. Il granulo viene disiolto con 1,2-dicloroetano alla temperatura di 170°C in una provetta di vetro a tenuta ermetica e viene preparata una soluzione con il 2% in peso di polimero. La soluzione viene raffreddata bruscamente a temperatura ambiente all'interno della provetta e viene ottenuto un gelo fisico di forma cilindrica di diametro di 5 mm ed altezza di 25 mm. Il gelo così ottenuto ha un comportamento viscoelastico caratterizzato per prove dinamico-mecccaniche in taglio a frequenza di 1 rad/s da valori di $G' = 6.9 \times 10^3$ Pa e di $G'' = 8.6 \times 10^2$ Pa.

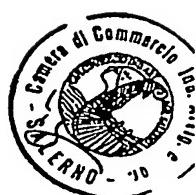
15

Il gelo viene sottoposto a trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche (T= 40°C , P= 230 bar, tempo complessivo di prova 220 min). Si ottiene un manufatto che presenta la stessa forma e dimensioni simili a quelle del gelo di partenza, ma con un contenuto di molecole di solvente inferiore all' 1% in peso.

20

25

Il manufatto ottenuto presenta una densità apparente di 0.043 g/cm³ e presenta una morfologia prevalentemente fibrillare, con





fibrille di diametro generalmente compreso tra 100 e 200 nm, così come mostrato nella immagine da microscopio elettronico a scansione riportata in Figura 7.

I manufatti così come ottenuti dal processo di estrazione includono, inoltre, la fase cristallina nanoporosa, così come mostrato da figure di diffrazione dei raggi X (CuK α). Il grado di cristallinità valutato dal rapporto tra le aree dei picchi cristallini e l'area della diffrazione totale è pari al 44%.

10

RIVENDICAZIONI

15

1. Produzione di manufatti caratterizzati da una densità apparente compresa tra 0.8 e 0.01 g/cm³, preferibilmente tra 0.3 e 0.03 g/cm³ a base di polistirene sindiotattico nella forma cristallina nanoporosa δ .

20

2. Produzione di manufatti, come dalla rivendicazione 1, che presentano una morfologia prevalentemente fibrillare con fibrille di diametro inferiore a 1 μ m, e preferibilmente inferiore a 0.3 μ m,

3. Processo per l'ottenimento di manufatti, come dalle rivendicazioni 1 e 2, che comprenda un'estrazione con anidride carbonica, liquida o in condizioni supercritiche, applicata a geli contenenti polimeri a base di polistirene sindiotattico.

25

4. Processo, secondo la Rivendicazione 3, applicato a geli fisici ottenuti direttamente durante il processo di polimerizzazione del polimero a base di polistirene sindiotattico

30

5. Processo, secondo la Rivendicazione 3, applicato a geli chimici ottenuti direttamente durante il processo di polimerizzazione del polimero a base di polistirene sindiotattico, mediante copolimerizzazione con comonomeri vinilici almeno bifunzionali.



13 SA2003A/000013



Figura 1

5

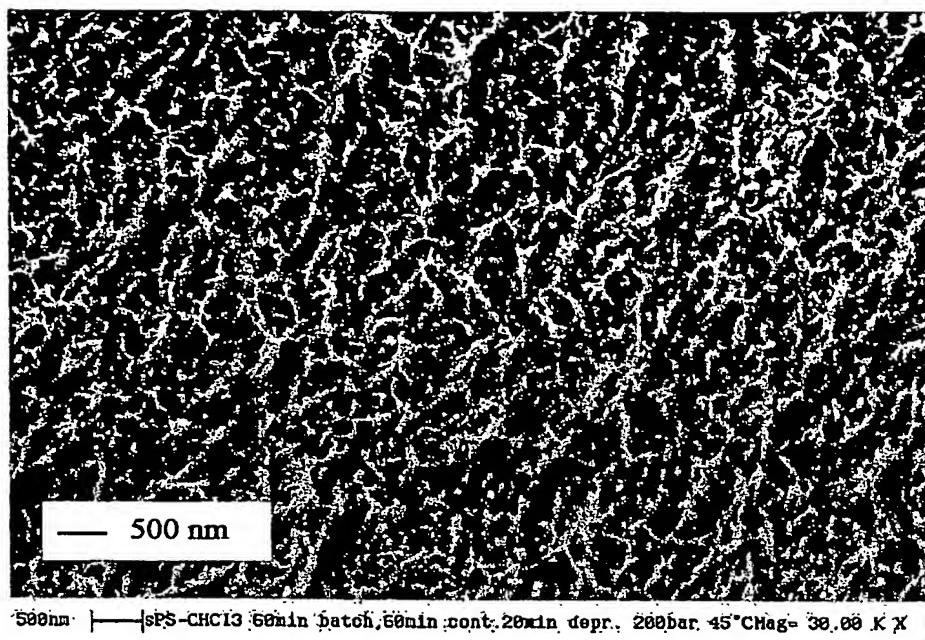
10

15

20

25

30



N.

14 SA 2003 A/000013

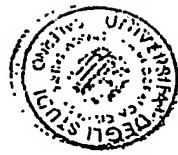
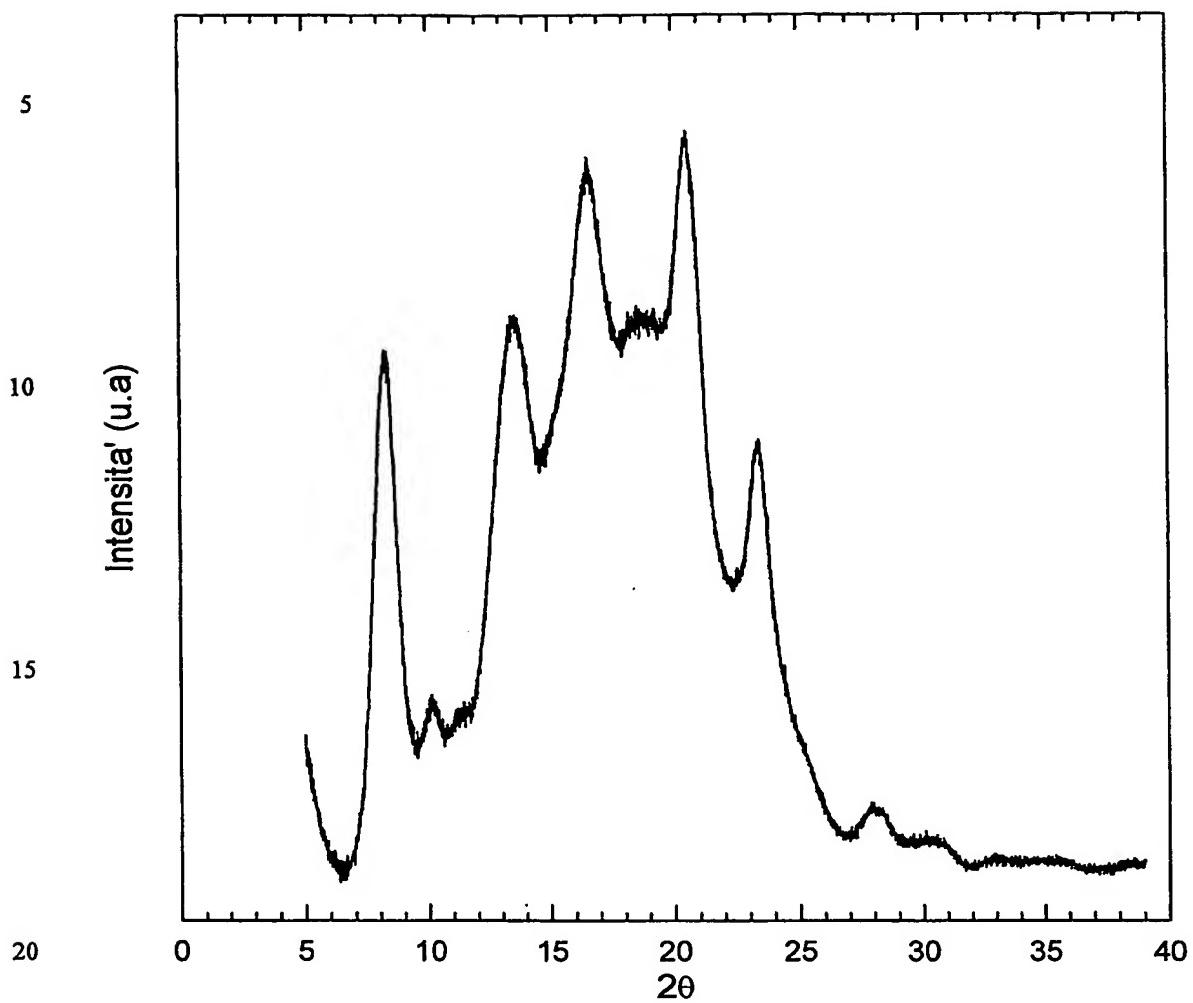


Figura 2



25

30

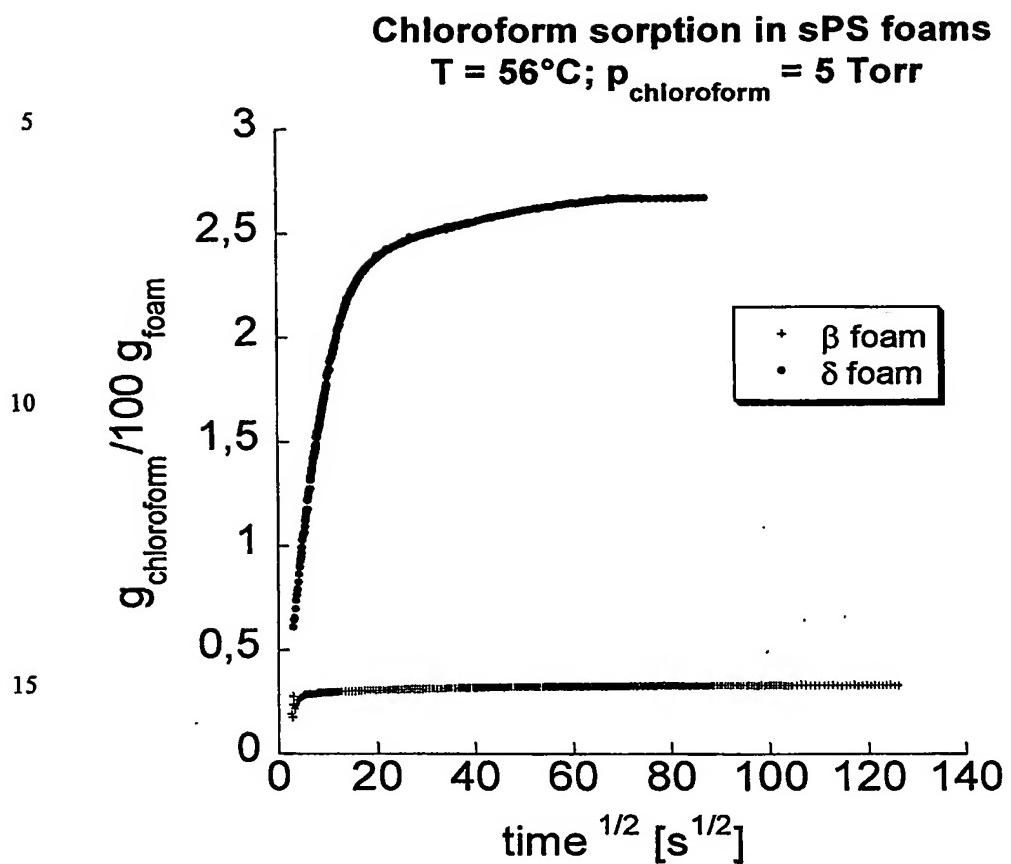


Z

15 SA 2003 A/000 013



Figura 3



20

25

30

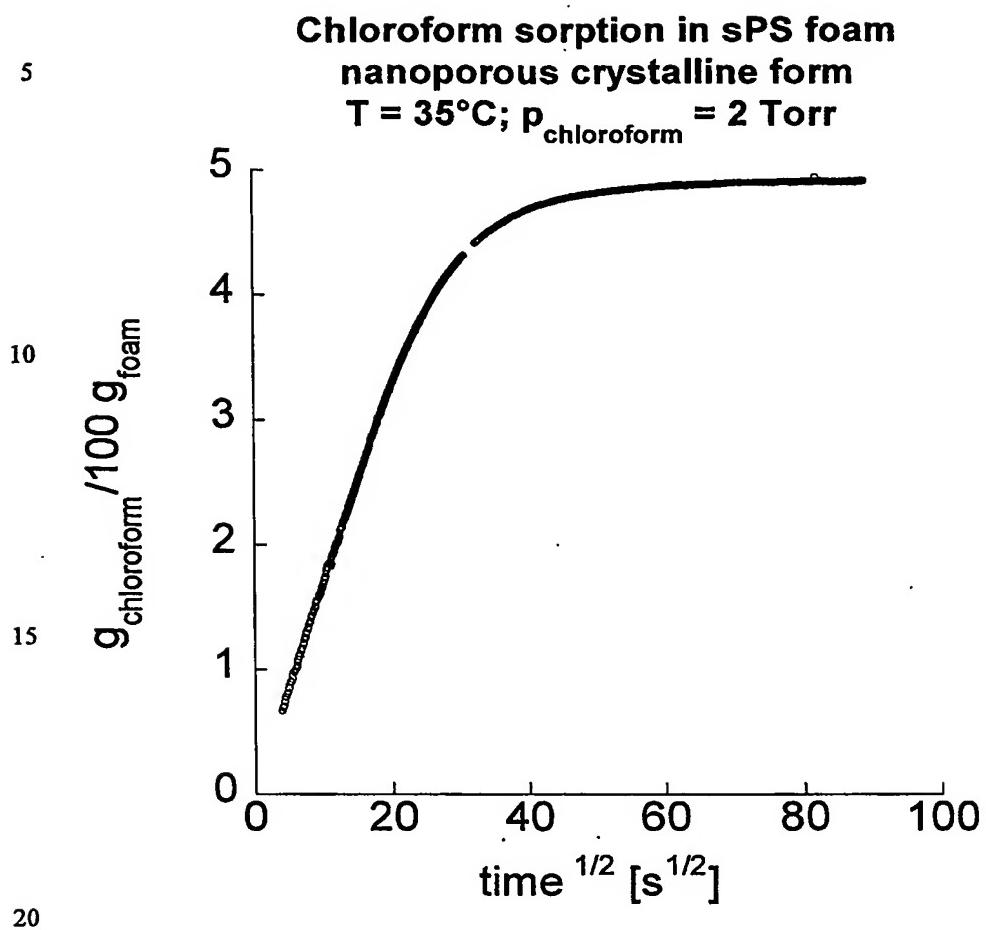


Zoo

16 SA 2003 A/000013



Figure 4



20

25

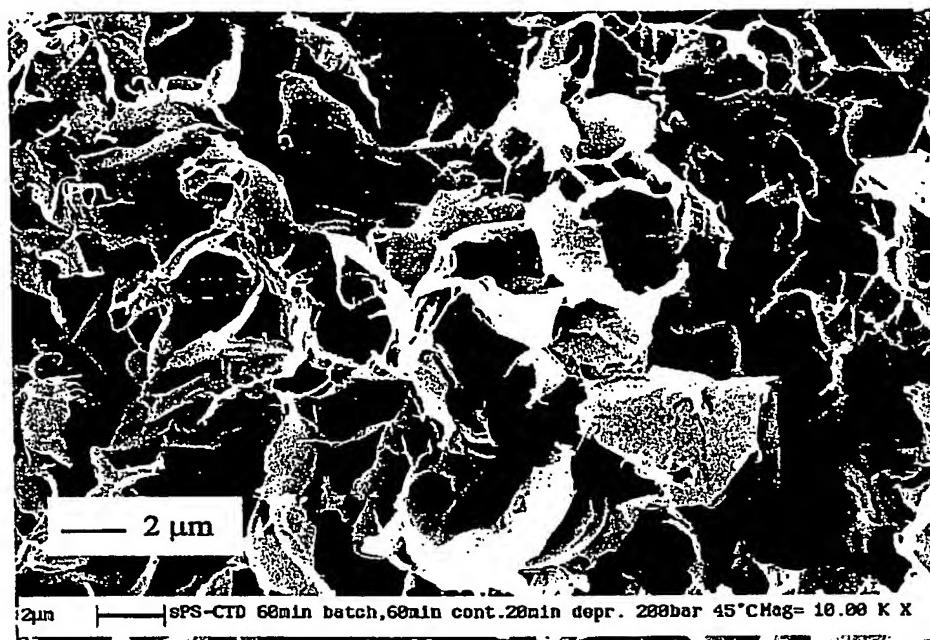
30



R.

17 SA2003A/000013

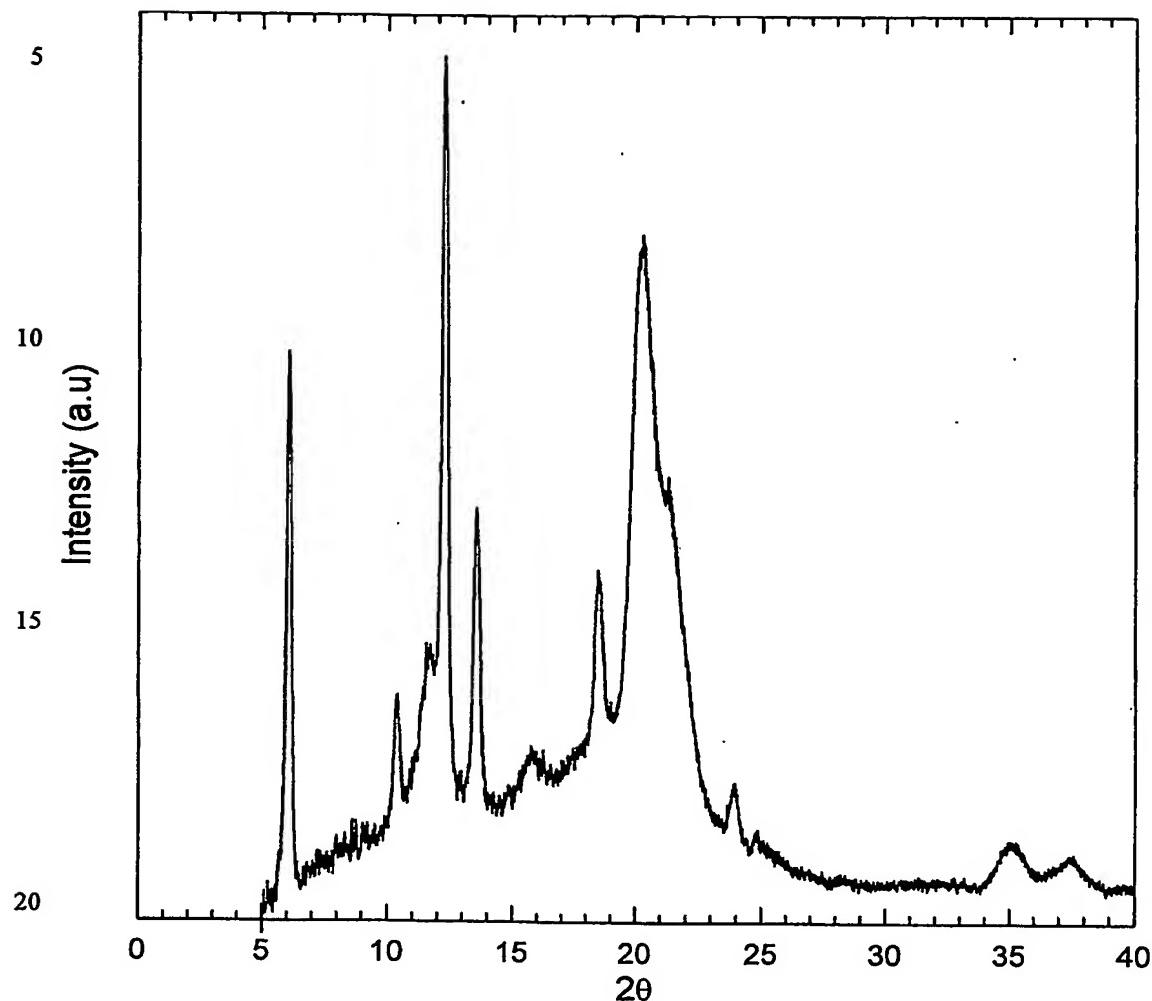
Figura 5



18 SA2003 A/0000 13



Figura 6



25

30

2



19 SA2003A/0000±3

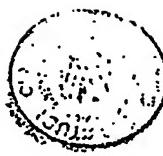


Figura 7

5

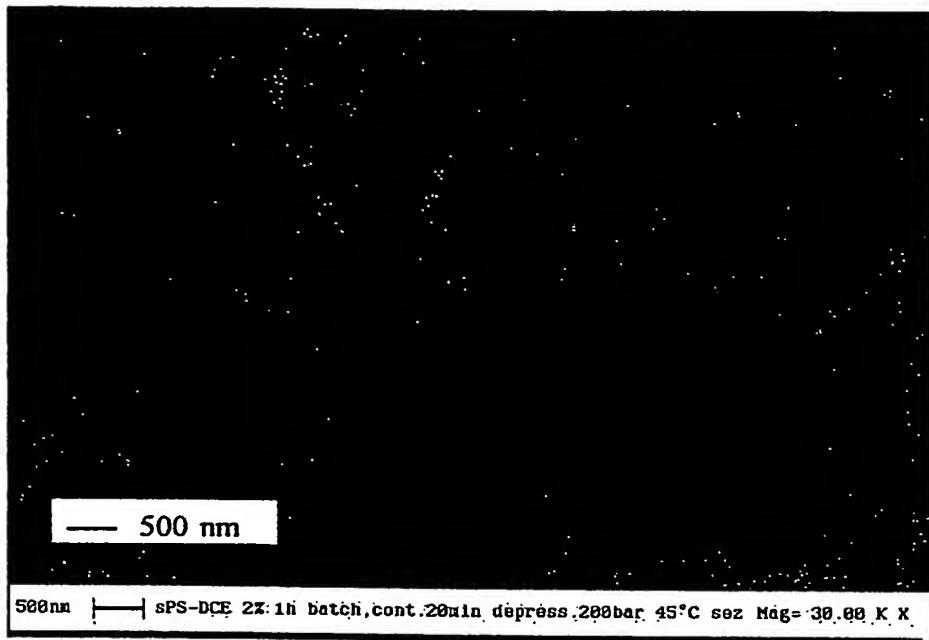
10

15

20

25

30



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.